

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760316

研究課題名(和文) 低磁場環境で動作する走査SQUID NMR顕微鏡の開発

研究課題名(英文) Development of scanning SQUID-NMR microscopy operated under low magnetic fields

研究代表者

宮戸 祐治 (Yuji, Miyato)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：80512780

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：これまでに超伝導量子干渉素子(SQUID)を応用することで、局所磁場を空間分解能高く撮像可能な走査SQUIDプローブ顕微鏡を開発してきた。局所の核磁気共鳴(NMR)計測を目標にして、走査SQUIDプローブ顕微鏡と低磁場NMR計測とを組み合わせた走査SQUID-NMR顕微鏡の装置開発を行った。低磁場環境中で原子間力顕微鏡によりプローブ試料間距離制御を実現できる装置基本形までは完成させたが、SQUIDとプローブ間の磁気伝達に問題があり、顕微鏡としての磁気感度が十分でないことがわかった。そこで、磁気結合を向上させるために基板共振器がなくても動作できるrf-SQUIDを開発し、その解決を目指した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a scanning SQUID probe microscope, which can image the local magnetic field by using a superconducting quantum interference device with a high spatial resolution. Toward the local nuclear magnetic resonance (NMR) measurements, we combined the scanning SQUID probe microscope with a low magnetic field NMR technique. We built a basic instrumental setup, which kept the probe-sample distance constant by atomic force microscopy under low magnetic fields. However, the magnetic coupling between the probe and the SQUID was too bad to get the enough sensitivity as the needed microscope performance. We newly fabricated the rf-SQUID which could be operated without a substrate resonator as the one solution.

研究分野：計測工学

科研費の分科・細目：計測機器

キーワード：走査プローブ顕微鏡 原子間力顕微鏡 超伝導量子干渉素子 核磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

核磁気共鳴 (NMR) は、医療診断から材料科学の分野に至るまで様々な分野で活躍している計測技術である。NMR 信号強度を向上させるため、一般的には強力な均一な磁場が必要で、装置には冷却装置も含めて大型の超伝導磁石が使用されている。しかし、微弱な信号磁場を高感度に計測することができれば、原理的には低磁場であっても、NMR 計測が可能である。実際、超高感度な超伝導量子干渉素子 (SQUID) を用いて、精度は劣るものの高磁場 NMR と同様に信号を検出できることが示されている。低磁場 NMR では、磁気共鳴周波数が低くなるが、SQUID は地磁気の 1 億分の 1 程度の磁場感度を有しており、その低周波の範囲において検出感度が同様であるなど、他のセンサにない優れた特徴を有する。一方、研究代表者は走査 SQUID プロブ顕微鏡の研究に従事してきた。走査 SQUID プロブ顕微鏡は、軟磁性体の高透磁率プロブを用いることを特徴とした SQUID 顕微鏡である。プロブを使用することによって、距離制御を行う走査プロブ顕微鏡としての機能と、試料近傍の磁場をプロブ先端からプロブ上方にある高温超伝導の SQUID まで導き試料近傍の磁場を測定する機能の 2 つを実現している。また、プロブの適用によって、試料温度を室温に保って、高い分解能で局所磁場測定することも可能である。こうした背景のもと、低磁場 NMR に SQUID 顕微鏡を適用することで、局所の NMR 計測が可能になるのではないかと考え、走査 SQUID-NMR 顕微鏡を発想した。

2. 研究の目的

これまでに他グループで行われている SQUID を用いた NMR 計測法を、当研究で開発してきた走査 SQUID プロブ顕微鏡に適用するというのが、走査 SQUID-NMR 顕微鏡コンセプトである。その装置構成の概略を図 1 に示す。従来の走査 SQUID プロブ顕微鏡は、走査トンネル顕微鏡 (STM) 方式により、プロブ・試料間距離制御を行っていた。この方式を STM-SQUID 顕微鏡と呼んでいるが、STM-SQUID 顕微鏡では、基本的に金属のような導電性の試料しか測定できない。通常の NMR 計測では、プロトンが測定されるので、当顕微鏡では、原子間力顕微鏡 (AFM) 制御方式 (AFM-SQUID 顕微鏡と呼ぶ) を適用することが望ましい。このコンセプトに従って、走査 SQUID-NMR 顕微鏡装置を開発し、信号検出感度を向上するための要因を明らかにすることを研究目的とする。

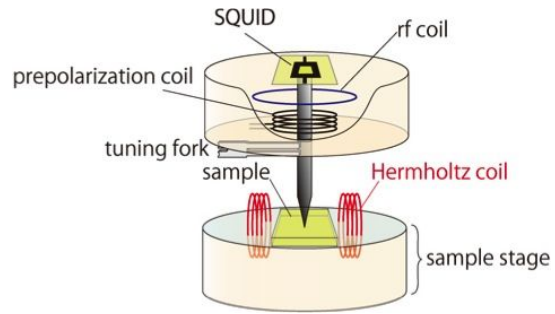


図 1. 走査 SQUID-NMR 顕微鏡のコンセプト。

3. 研究の方法

従来の STM-SQUID 顕微鏡を発展させたものが AFM-SQUID 顕微鏡である。これに NMR 計測に必要なコイル等を組み込み、低磁場環境で動作する走査 SQUID-NMR 顕微鏡を開発する。STM-SQUID 顕微鏡では、プロブ・試料間距離制御をプロブと試料の間に流れるトンネル電流検出によって行う。一方、AFM-SQUID 顕微鏡では、プロブ・試料間距離制御は力を検出することで行う必要がある。そこで、図 2 の装置構成の概略に示すように、力センサにもなるチューニングフォーク型水晶振動子に、高透磁率のパーマロイからなるプロブをとりつけ、その末端の直上に SQUID を配置した。このとき、プロブが取り付けられた水晶振動子センサをキャップ状の構造体 (交換ユニット) に固定し、プロブおよび水晶振動子の交換が容易になるようにした。プロブ末端はキャップ部の穴に通し、SQUID の基板にできる限り近づけた。さらに、通常の低磁場 NMR の構成に習い、プロブに分極磁場用のコイルを通すことを計画した。つまり、プロブは分極磁場印加と NMR 信号磁場検出、およびフォース検出の 3 つの役割を兼ね備えることになる。また、分極磁場を印加する際、プロブに通したコイルに電流を流すことで与えられるが、高透磁率のプロブの先端が非常に尖っているため、先端では磁束が集中することになり、SQUID 側に伝わる磁束よりもはるかに強くなると期待される。

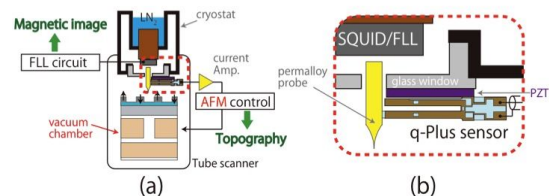


図 2. AFM 制御方式の走査 SQUID プロブ顕微鏡 (AFM-SQUID 顕微鏡) の構成。(a) 全体、および (b) プロブ周辺部拡大図。チューニングフォーク型水晶振動子センサは振動することで力を検出するため、別の PZT 圧電体を用いて水晶振動子センサの共振周波数で振動させる。

一方、SQUID には高温超伝導体の YBCO をチタン酸ストロンチウム(STO)基板上に堆積させて薄膜を形成し、微細加工によりパターンニングする。SQUID としては、dc-SQUID と rf-SQUID の2つの選択肢があったが、プローブと SQUID の磁気結合を考えた際に開口部のループサイズをある程度大きく取った方が有利であり、ループサイズが大きくても比較的ノイズレベルが低い rf-SQUID を採用することにした。rf-SQUID は、検出磁束に対して線形な出力が得られるよう、磁束ロックループ回路(FLL)を有するエレクトロニクスで駆動させた。また、SQUID は液体窒素温度程度に冷却する必要があり、装置チャンパー内を真空に保てるようにした。

さらに、低磁場環境であっても感度良く NMR 信号を検出するために、コイルおよびプローブ先端の形状の最適化、均一な低磁場印加の実現、センサである SQUID のノイズ低減・高感度化などが重要であると考えられる。そこで、主にシミュレーションにより、信号検出感度を向上するための要因を明らかにし、改善を施すことにした。

4. 研究成果

図1の装置構成を実現するため、市販の走査プローブ顕微鏡(JSPM-5410、日本電子製)をベースとして、装置開発を進めた。SQUID-NMR 顕微鏡においては、コントロールされた静磁場環境を実現する必要があり、基本となる AFM-SQUID 顕微鏡の構成を邪魔しない磁気シールドが重要となる。静磁場環の印加には、当初の計画ではヘルムホルツコイルを採用することを考えていたが、磁気シールド効果も得ながら、限られた装置スペースの中に配置することは難しかった。しかしながら、当顕微鏡は、プローブを通して信号磁場を検出する方式である。実際に、試料からプローブに捕捉される磁場の領域は非常に限られた範囲であり、想定している走査範囲も最大 100 μm 程度である。そのため、この走査範囲で均一な磁場が印加できれば良いと考えた。そこで、試料台上に薄型コイルを対向配置することで、中央付近で試料水平方向に 10 μT ~0.5 mT 程度の静磁場を印加できるようにした。コイルサイズを小さく抑えることで、小さい電流で十分な磁場印加を行い、磁気シールドを小型にして装置内の試料および SQUID を効果的に覆うことができる。最終的に磁気シールドは、装置のピエゾスキャナのハウジングに固定し、さらに試料の交換も容易になるよう、前面が分割できるものを設計した。開発した磁気シールドおよび静磁場コイルの写真を図3に示す。

また、図2に示した AFM-SQUID 顕微鏡を、図4に示す交換ユニットを開発することで実現した。SQUID を冷却するため、チャンパー内部は真空に保つ必要がある。また、高感度な測定ため、AFM の距離制御には周波数検出方式(FM-AFM)を適用した。この

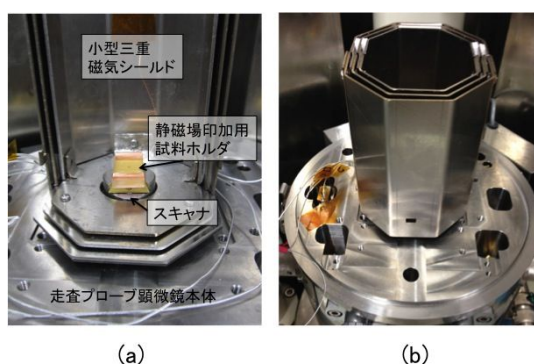


図3. 小型磁気シールドおよび静磁場印加用コイル。(a)前面シールドを外した時と(b)取り付けられた時。(b)の装置後方に確認できる板状のものは、装置全体を覆う大型分割式磁気シールド。

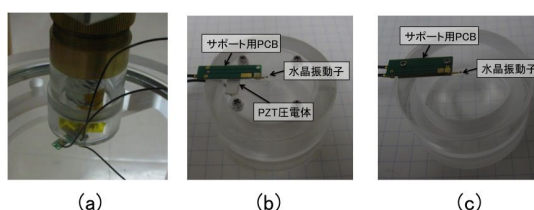


図4. AFM-SQUID 顕微鏡の交換ユニット。(a)交換ユニットを SQUID 顕微鏡ヘッドに取り付けた様子。(b)当初のものと、(b)改良後の交換ユニット。(b)では、PCB の真裏に PZT 圧電体を配置しており、ノイズ対策も施している。また、圧電体の振動が水晶振動子に直に伝わる。なお、走査プローブ顕微鏡本体の上に真空フランジを設置して、さらにその中に SQUID 顕微鏡ヘッドを設置する構成となっており、交換ユニット部は小型磁気シールド中の試料直上に収まることになる。

とき、チューニングフォーク型水晶振動子センサにプローブを取り付けると、センサの質量バランスが悪くなることで、Q 値が低下した。最初に用いた図4(b)の交換ユニットでは、スペースの制約上、アクリル製のキャップ窓の裏側に圧電体を取り付けたため、水晶振動子センサの安定性が悪く、表面形状を得ることも難しかった。また、SQUID の出力にノイズが加わる原因にもなっていた。そこで、図4(c)のように、水晶振動子センサのサポートの役割をするプリント基板の裏側に圧電体を配置した構造に改良した。その結果、安定した表面形状の撮像が可能になった。AFM-SQUID 顕微鏡としての性能を確認するため、絶縁体試料の鉄ガーネット試料を測定した結果を図5に示す。表面形状を得ながら、磁場像を同時に得ることに成功した。また、パーマロイプローブの先端曲率半径は、取得する磁場空間分解能に直結する。研究開始当初はプローブ先端の曲率半径が最良のときで 100 nm 程度で、歩留まりもそれほど高くなかった。そこで、タングステンプローブの研磨方式を参考にしてパーマロイプローブの研磨法の改良も進めた。その結果、先端曲率半径 50 nm 以下のものが、歩留まり高

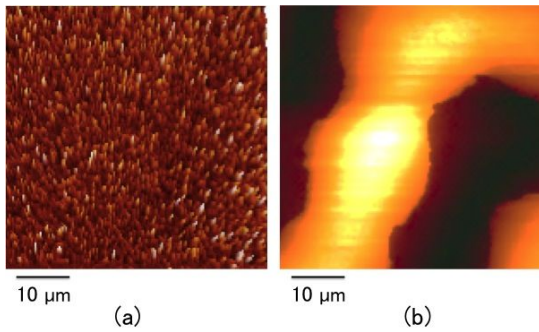


図 5. AFM-SQUID 顕微鏡で測定した鉄ガーネット試料の磁場像. (a) 表面形状像と(b)同時取得した磁場像.

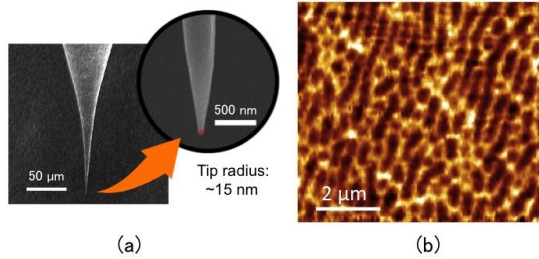


図 6. (a) 電解研磨法により先鋭化したプローブの一例. (b) 先端曲率半径 50 nm 以下のプローブにより STM-SQUID 顕微鏡で取得した Ni 薄膜の磁場像.

く作製できるようになり、20 nm 程度のものも得られた。このプローブを用いて Ni 試料を STM-SQUID 顕微鏡で測定した結果、これまで得ることができていなかった 100 nm 程度の空間分解能が達成された。

こうして基本的な装置構成を組んで実験を進めていくと、当初の見込みよりも、局所の NMR 信号を検出するには走査 SQUID プローブ顕微鏡として磁場感度が十分でないことが明らかとなってきた。さらに、当顕微鏡はプローブを用いることを特徴としているが、磁性体であるプローブが試料近傍にあることで、水平方向の磁場が乱されることがシミュレーションから示唆されており、共鳴エリアが非常に狭いことが予想された。こうしたことから、感度を向上しないと NMR 信号は全く測定できないと考え、現状の装置構成において、試料から捕捉された磁束がプローブを通して SQUID まで伝達される過程をシミュレーションにより考察した。プローブおよび SQUID のモデルは当初の装置構成の典型値を用い、プローブの先端に接する試料のモデルとして、直径 200 nm の円形コイルを配置し、電流 20mA を設定することで、プローブ先端に ~40 mT (コイル中央位置) の磁場を与えた。作製した rf-SQUID は均一磁場に対して、ホワイトノイズレベルが $\sim 60 \mu\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ (磁束密度換算では $\sim 200 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$) と十分な感度を有している。一方、伝達される磁束は、シミュレーション結果の図 7 に示すように、プローブ先端からプローブ末端、プローブ末端から SQUID に至るまでに減衰しており、特にプローブ末端

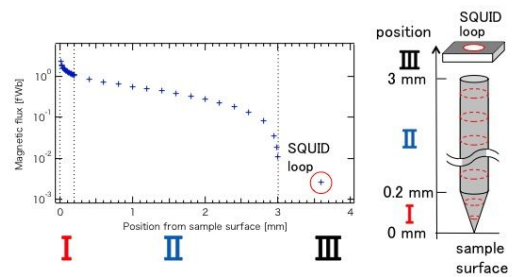


図 7. 磁束伝達特性のシミュレーション結果. プローブ断面各位置と SQUID ループ内の磁束量. 当初の装置構成の典型値で計算.

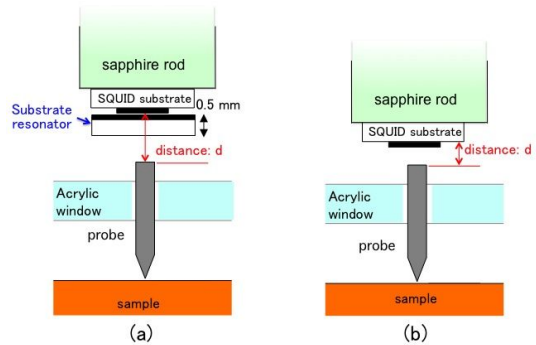


図 8. SQUID 顕微鏡ヘッド内に設置した rf-SQUID とプローブの位置関係. (a)改良前と (b)改良後の SQUID. 従来の SQUID は(a)のように、基板共振器とフリップチップ実装しなければ動作しないため、その基板厚み分、SQUID までの距離がプローブ末端から遠い. (b)のように基板共振器なしで SQUID を駆動できれば磁気的な結合が向上することが期待される.

での減衰が大きいことがわかる。この結果から、プローブ先端で補足された磁束は SQUID に至るときには、1/1000 以下に減衰していることを示唆しており、微小領域からの NMR の信号を検出するためには、プローブ末端と SQUID との磁気的な結合を向上させなければならないことが明らかとなった。

当顕微鏡には SQUID として rf-SQUID を採用したが、図 8 に示すように、SQUID とは別基板の基板共振器(STO 基板上の YBCO 薄膜で共振器構造を作製)をフリップ実装して駆動させる必要があった。その基板の厚み分だけプローブと SQUID 間の実質的な距離が離れており、これがプローブと SQUID の磁気結合が悪いことの原因の 1 つだと考えた。そこで、この基板共振器をなくしても、駆動できるよう、rf-SQUID を再設計することにした。

rf-SQUID は、その開口部に磁束が侵入することで周期的に状態変化が起きるが、共振器と SQUID の相互作用によって、共振器に高周波電流を流しておく、磁束変化が共振器に発生する電圧変化として表れる。基板共振器の役割は、本来の共振器の役割に加えて、読み取りコイルとマッチングをとり、rf-SQUID を感度良い状態で動作させるために必要なものと考えられる。新しい rf-

SQUID には、この役割を rf-SQUID 一枚の基板に持たせればよい。まず、当初用いた rf-SQUID 自体は変えずに、基板共振器のデザインを変えることで、組み合わせた際に検出される信号や駆動状態に変化があるかどうかを調べた。その結果、rf-SQUID の外径よりも基板共振器の外径の方が大きいことが重要で、われわれの rf-SQUID に対しては、単に基板共振器の外径が SQUID と組み合わせた際の共振周波数を調整しているだけだとわかった。また、SQUID として駆動可能な高周波電流の周波数は、SQUID の共振周波数と相関がある。そこで、別基板の基板共振器がなくても動作できる SQUID を目指して、図 9(b), (c) のように中央付近のデザインは従来 (図 9(a)) のままに、周辺部分のデザインを変えて、単独で駆動した際の共振周波数を高周波電磁界シミュレータにより調べ、その共振周波数が所有のエレクトロニクスの駆動範囲に収まるようにデザインを決定した。いくつかのデザインの候補を元に、フォトマスクを作製し、実際に駆動できるかどうか確かめた。実際に所有しているエレクトロニクスで動作したのは、元々のデザインと類似の形状で外径を 6mm, 7 mm, 8 mm としたものであった。測定された共振周波数の結果を図 10 にまとめる。

続いて作製した新しい SQUID に対して、プローブ末端を近づけ磁気結合が向上するかどうか調べた。動作した各新 rf-SQUID を実際の装置にセットし、SQUID とプローブ末端の距離をさまざまに変え、1 kHz の信号 (想定される値よりも非常に大きい) を模擬して信号強度を測定した結果が図 11 である。このとき、プローブに非常に細い線を巻きつけ、磁場信号を印加した。新しい SQUID では、基板共振器を用いていないため、SQUID とプローブの末端距離は従来不可能であった 0.1 mm まで近づけることができた。この結果から信号強度は距離を近づけることで 2 倍程度増加することがわかった。この実験系において、パルス状の分極磁場を加えてみると、強さにもよるが SQUID の FLL ロックが外れることが多く、SQUID の安定性点が課題として残った。さらに磁気顕微鏡としての性能を確認するため、外径 7 mm の rf-SQUID を用いて、プローブ末端と SQUID 間の距離を変えて Ni 薄膜の磁場像を取得した。その結果を図 12 に示す。プローブ末端と SQUID 間の距離が磁場像の分解能に大きく影響していることがわかる。

以上のように、当初のコンセプトで必要最低限となる基本構成は完成させた。しかしながら、プローブを用いていることを特徴としているが、NMR 信号の測定には、プローブと SQUID の磁気結合が十分でなく、磁気感度が低下していることが明らかとなった。そこで、プローブの磁気的な結合を向上させるために SQUID の改良も行った。一枚基板で rf-SQUID が駆動できるようになったが、明

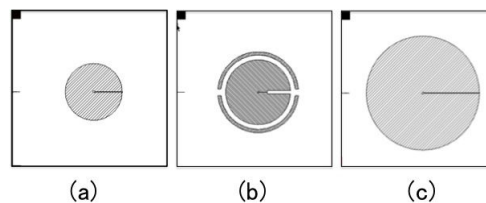


図 9. (a)従来の rf-SQUID のデザインと, (b), (c)新たに設計したデザイン例. (b)は円盤の周囲に共振器構造を付加. (a)の従来デザインでは外径が 3.5 mm だったのを, (c)の新デザインでは外径を 8 mm とした.

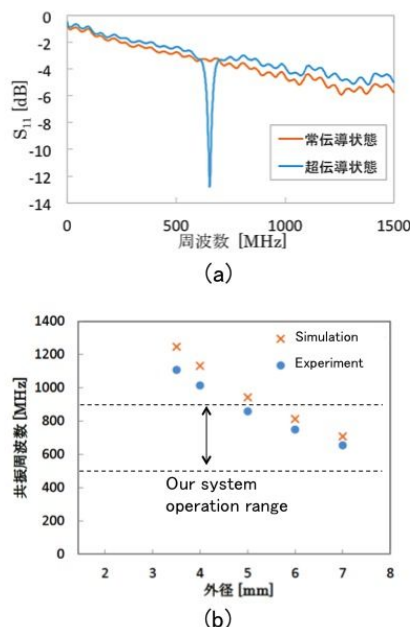


図 10. (a) rf-SQUID の外径を 8 mm にしたときの共振特性, (b)共振周波数に対する rf-SQUID の外径依存性. 高周波電磁界シミュレーションの結果と実際に作製した rf-SQUID の測定結果を比較.

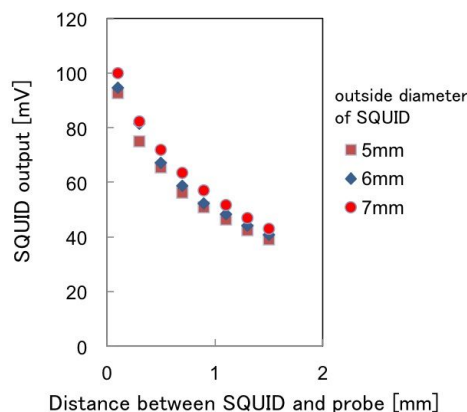


図 11. 基板共振器なしで動作可能な rf-SQUID に対して、プローブ末端から SQUID までの距離を変えて測定した疑似信号強度.

確な信号確認には、さらに感度を向上させることが重要である。一枚基板で駆動できる rf-SQUID ところまではできているので、SQUID 開口部の基板に穴を開けて、プロー

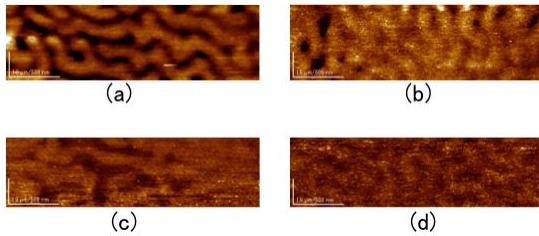


図 12. 外径 7mm の rf-SQUID で取得した Ni 薄膜の磁場像(STM-SQUID 顕微鏡で取得). プローブ末端と SQUID の距離(a) $d=0.1\text{mm}$, (b) $d=1.5\text{mm}$, (c) $d=3\text{mm}$, および(d) $d=4.5\text{mm}$ のときの結果.

プローブを貫通させれば、プローブ末端での減衰の影響を受けず、根本的に感度を向上できるとの結果をシミュレーションで得ており、磁場感度が 100 倍以上向上することが示唆されている。これが可能になれば実際の信号検出も期待でき、将来的には NMR 信号の強弱をマッピングすることで物質の構造解析に役立つ。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 2 件)

N. Watanabe, Y. Miyato, S. Matsusawa, H. Itozaki, “Fine Probe for an STM-SQUID Probe Microscope”, IEEE Trans. Appl. Supercond., **23** (2013) 16001804 査読有
DOI: 10.1109/TASC.2012.2235506

N. Watanabe, S. Matsusawa, Y. Miyato, H. Itozaki, “Fine Local Magnetic Structures Measured by STM-SQUID Microscopy”, J. Magn. Soc. Jpn. **37** (2013) 1302R002 査読有
DOI: 10.3379/msjmag.1302R002

〔学会発表〕(計 18 件)

松井保憲, 酒井章, 宮戸祐治, 糸崎秀夫, “STM-SQUID 顕微鏡におけるプローブ・SQUID 間の磁気伝達効率”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 27 日, 神奈川工科大学

渡邊騎通, 宮戸祐治 他, “サブミクロン先端径プローブを用いた STM-SQUID 顕微鏡”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 27 日, 神奈川工科大学

渡邊騎通, 宮戸祐治 他, “ニードルプローブ走査型 STM-SQUID 顕微鏡の研究”, 第 11 回低温工学・超伝導若手合同講演会 2012 年 12 月 7 日, 大阪市立大学文化交流センター

N. Watanabe, Y. Miyato, et al., “Fine local magnetic structures measured by STM-SQUID microscopy”, ICAUMS2012, Oct. 2, 2012, Nara, Japan

N. Watanabe, Y. Miyato, et al. “Fine probe for an STM-SQUID probe microscope”, ASC2012, Oct. 10, 2012, Portland, USA

Y. Miyato, et al., “Scanning SQUID probe microscope with STM and AFM”, ISEC2013, Jul. 10, 2013, Cambridge, USA

宮戸祐治 他, “STM/AFM を用いた走査 SQUID 顕微鏡の開発”, 第 37 回日本磁気学会

学術講演会, 2013 年 9 月 3 日, 北海道大学

宮戸祐治 他, “高透磁率プローブを用いた走査 SQUID プローブ顕微鏡の開発”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 19 日, 同志社大学

久山耕平, 宮戸祐治, 糸崎秀夫, “絶縁性磁性材料用の AFM-SQUID 顕微鏡”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 17 日, 同志社大学

酒井章, 松井保憲, 宮戸祐治, 糸崎秀夫, “高温超伝導 rf-SQUID 用誘電体共振器の共振特性”, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 17 日, 同志社大学

Y. Matsui, Y. Miyato, H. Itozaki. “Magnetic coupling between probe and SQUID in STM-SQUID microscope”, ISS2013, Nov. 20, 2013, Tokyo, Japan

Y. Miyato, et al., “Sub-micron magnetic resolution achieved by scanning SQUID microscope”, ISS2013, Nov. 20, 2013, Tokyo, Japan

K. Hisayama, Y. Miyato, H. Itozaki. “AFM-SQUID microscope for magnetic imaging of Insulators”, ISS2013, Nov. 20, 2013, Tokyo, Japan

A. Sakai, Y. Matsui, Y. Miyato, H. Itozaki. “Resonant frequency of high T_c rf-SQUID resonator”, ISS2013, Nov. 20, 2013, Tokyo, Japan

酒井章, 松井保憲, 宮戸祐治, 糸崎秀夫, “高温超伝導 rf-SQUID 用基板共振器の共振特性”, 第 12 回低温工学・超伝導若手合同講演会 2013 年 12 月 13 日, 大阪市立大学文化交流センター
久山耕平, 宮戸祐治, 糸崎秀夫, “絶縁性材料の測定が可能な AFM-SQUID 顕微鏡”, 第 12 回低温工学・超伝導若手合同講演会 2013 年 12 月 13 日, 大阪市立大学文化交流センター

宮戸祐治 他, “走査 SQUID プローブ顕微鏡におけるプローブの磁束伝達特性”, 超伝導エレクトロニクス研究会 1 月研究会 2014 年 1 月 23 日, 機械振興会館

芦塚拓也, 酒井章, 宮戸祐治, 糸崎秀夫, “高温超伝導 rf-SQUID の共振周波数の外径依存性”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 18 日, 青山学院大学

〔その他〕

の学会発表で久山耕平が低温工学・超伝導関西若手奨励賞を受賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮戸 祐治 (YUJI MIYATO)
大阪大学・基礎工学研究科・助教
研究者番号: 80512780

(2) 研究協力者

糸崎 秀夫 (HIDEO ITOZAKI)
大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号: 70354298